



(11)

EP 3 489 321 A1

(12)

DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:
29.05.2019 Bulletin 2019/22

(51) Int Cl.:
C09K 8/08 ^(2006.01) **C10M 173/00** ^(2006.01)
B01F 17/00 ^(2006.01)

(21) Numéro de dépôt: **18211059.3**

(22) Date de dépôt: **09.08.2013**

(84) Etats contractants désignés:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**

(30) Priorité: **14.09.2012 FR 1258648**

(62) Numéro(s) de document de la (des) demande(s)
initiale(s) en application de l'article 76 CBE:
13762161.1 / 2 895 572

(71) Demandeur: **Société d'Exploitation de Produits
pour les
Industries Chimiques SEPPIC
75321 Paris cedex 07 (FR)**

(72) Inventeur: **GAYRAL CHIRAC, Marie-Françoise
81290 Viviers-les-Montagnes (FR)**

(74) Mandataire: **Laigneau, Amandine
L'Air Liquide
Direction Propriété Intellectuelle
75, Quai d'Orsay
75321 Paris Cedex 07 (FR)**

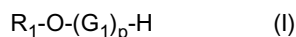
Remarques:

Cette demande a été déposée le 07-12-2018 comme
demande divisionnaire de la demande mentionnée
sous le code INID 62.

(54) **COMPOSITIONS À BASE D'ALKYLPOLYGLYCOSIDES ET LEUR UTILISATION COMME
AGENT LUBRIFIANT**

(57) Composition (C₂₁) comprenant pour 100% de sa masse :

- De 5% à 100% massique d'un mélange (M₁) consistant en, pour 100% de sa masse :
- De 25% à 78% massique d'une composition (Ci) représentée par la formule (I) :



dans laquelle R₁ représente le radical heptyle ou le radical 2-éthyl hexyle,

- De 20% à 50% massique d'une composition (Ci) représentée par la formule (I) dans laquelle R₁ représente le radical décyle,
- De 1% à 15% massique d'une composition (Ci) représentée par la formule (I) dans laquelle R₁ représente le radical dodécyle, et
- De 1% à 10% massique d'une composition (Ci) représentée par la formule (I) dans laquelle R₁ représente le radical tétradécyle.
- De 0% à 95% massique d'eau.

EP 3 489 321 A1

Description

[0001] La présente invention concerne de nouvelles compositions à base d'alkylpolyglycosides et leurs utilisations comme agent lubrifiant pour préparer lesdits fluides aqueux.

[0002] Les technologies de forage de formations souterraines sont mises en oeuvre pour les étapes de prospection et de production dans les activités des industries pétrolières et gazières. Dans ce domaine technique, on entend :

- Par prospection, l'ensemble des activités visant à rechercher et à découvrir de nouveaux gisements de pétrole et de gaz naturel. Ces activités ont recours à des forages d'exploration pour confirmer la présence d'hydrocarbures et à des forages d'évaluation, qui permettent d'estimer la viabilité économique de l'exploitation du gisement découvert ;
- Par production, l'ensemble des activités visant à extraire les hydrocarbures de leur réservoir souterrain, et qui comprennent notamment des forages de puits.

[0003] Les techniques de forage les plus utilisées mettent en oeuvre un fluide, dit fluide de forage, qui est un mélange complexe de différents composants liquides (eau, huile) et/ou gazeux (air ou gaz naturel), se présentant le plus souvent sous la forme d'émulsions et/ou de suspensions contenant d'autres additifs minéraux et organiques, comme par exemple des argiles, des polymères, des tensioactifs, des déblais et/ou des ciments.

[0004] Pendant l'opération de forage, le fluide de forage est mis en circulation continue tant dans la zone de fracturation de la roche qu'en surface. Il est préparé dans des bacs à boues, puis injecté à l'intérieur des tiges jusqu'à l'outil de coupe, et il remonte dans l'espace annulaire, chargé des déblais formés au front de taille. A la sortie du puits, le fluide de forage subit différents traitements, comme par exemple des étapes de tamisage, de dilution, d'ajout d'additifs chimique, dans le but d'éliminer les déblais transportés et de réajuster ses caractéristiques physico-chimiques à leurs valeurs initiales avant sa réutilisation. Le fluide de forage a pour fonctions :

- D'assurer la remontée des déblais du fond du puits jusqu'à la surface, par sa circulation dans l'espace annulaire de l'outil de coupe,
- De maintenir les déblais en suspension, lors d'un éventuel arrêt de sa circulation afin d'empêcher leur sédimentation, qui pourrait endommager l'outil de coupe lors de son redémarrage,
- De refroidir et de lubrifier l'outil de coupe afin d'éviter l'usure rapide des pièces métalliques en mouvement le constituant, et
- De maintenir les parois du puits dans un état stable de par sa densité et de par sa capacité à former sur la paroi une barrière limitant les transferts d'autres fluides, provenant des formations rocheuses traversées, vers l'annulaire de forage.

[0005] Le fluide de forage doit de plus être :

- Non corrosif et non abrasif vis-à-vis des outils de forage avec lesquels il est en contact,
- Non toxique ni dangereux pour le personnel qui le met en oeuvre ;
- Non dangereux pour l'environnement.

[0006] Les fluides de forage sont soit à base d'huile soit à base d'eau.

[0007] Les fluides de forage à base d'huile sont des fluides dont la phase continue est une huile minérale (pétrole brut, fuel, gazole, ...) et la phase dispersée de l'eau. Jusqu'à récemment, le gazole a été la phase continue la plus fréquemment utilisée pour préparer des fluides de forage à base d'huile. Les contraintes environnementales actuelles imposent sa substitution par des huiles minérales ou synthétiques exemptes de composés aromatiques. De plus ces mêmes contraintes accélèrent le remplacement des fluides de forage à base d'huile par des fluides de forage aqueux.

[0008] Les fluides de forage à base d'eau, dits fluides de forages aqueux, sont des fluides de forage dont la phase continue est de l'eau qui selon les conditions d'utilisation peut-être de l'eau douce, de l'eau de mer, des saumures ou leurs mélanges, et la phase dispersée est une huile et/ou un ou plusieurs solides de nature minérale. Ils comprennent aussi une quantité importante de sels inorganiques et/ou organiques ainsi que différents additifs dont la constitution est susceptible d'apporter au fluide de forage à base d'eau une quantité de sels inorganiques et/ou organiques supplémentaires.

[0009] Cependant, ces fluides de forage aqueux, ne sont intrinsèquement lubrifiants. Pour éviter qu'ils provoquent l'usure prématurée de l'outil de forage ou son blocage, il est nécessaire d'y incorporer un agent lubrifiant comme les matières grasses.

[0010] Le brevet américain US 5,837,655 divulgue ainsi des fluides de forage à base d'eau comprenant des paraffines linéaires et/ou branchées et/ou cycliques comportant de 8 à 28 atomes de carbone.

[0011] La demande internationale publiée sous le numéro WO 2007/146067 A2 divulgue l'utilisation de phases grasses comprenant des mono-alkyl esters d'acide gras, répondant à la définition de « B100 biodiesel » selon la norme ASTM Standard No D6751-07a, pour préparer des fluides de forage aqueux de façon à leur conférer notamment des propriétés lubrifiantes.

[0012] La demande de brevet américain publiée sous le numéro US 2005/0197255 A1 divulgue l'utilisation de sels métalliques d'acides gras, comme par exemple l'acide stéarique, comme agent lubrifiant pour préparer des fluides de forage aqueux pouvant contenir des saumures.

[0013] La demande internationale publiée sous le numéro WO 00/29519 A1 divulgue des fluides de forage aqueux comprenant pour améliorer leur caractère lubrifiant, une composition à base d'huiles, d'un tensioactif non ionique comme par exemple un glycol polyalkoxylé, d'un ester et d'un polypropylène glycol.

[0014] Le brevet américain US 5,007,489 divulgue des fluides de forage aqueux comprenant de l'eau ou une saumure, des polyglycols insolubles dans l'eau de poids moléculaires compris entre 1.200 et 10.000 g.mol⁻¹, au moins un agent émulsionnant et un agent hydrotrope.

[0015] Cependant, les agents lubrifiants précédemment décrits sont insolubles ou très faiblement solubles dans l'eau et dans les saumures, ce qui rend difficile leur mise en oeuvre en dispersion et ce qui induit des phénomènes de déphasage au stockage desdits fluides de forage aqueux.

[0016] Pour améliorer la dispersion de ces matières grasses utilisées comme agents lubrifiants pour la préparation de fluides de forage à base d'eau, on utilise de préférence des agents tensioactifs. Le brevet américain publié sous le numéro US 5,807,811 divulgue ainsi l'utilisation de matières grasses consistant en un mélange de triglycérides, d'acides carboxyliques gras et d'oléfines en présence d'un ester de phosphite et d'un émulsionnant dérivé de l'acide succinique, se présentant sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau, dont la stabilité au stockage est limitée dans le temps.

[0017] La demande de brevet américain publiée sous le numéro US 2003/0232726 A1 divulgue un procédé de forage de formations souterraines mettant en oeuvre un fluide de forage aqueux comprenant des silicates et un agent lubrifiant comprenant comme matières grasses des alcools faiblement hydrosolubles, choisis de préférence parmi les éléments du groupe constitué par le 2-octyldodécanol, l'alcool oléique, l'alcool stéarylique et les polyéthérglycols (PEG), et un alkylpolyglycoside, choisi de préférence parmi les éléments du groupe constitué par le butylglucoside, l'hexylglucoside, le 2-éthylhexyl glucoside. Cependant, ni ces compositions, ni les fluides de forage aqueux en comprenant ne sont stables au stockage, car on observe un déphasage dès que l'on cesse de les agiter. Il existe donc un besoin de disposer d'une composition :

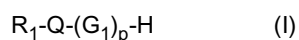
- qui reste homogène après une période de stockage,
- qui montre des propriétés lubrifiantes performantes,
- qui possède des propriétés inhibitrices de gonflement des argiles,

comme additif aux fluides de forage aqueux.

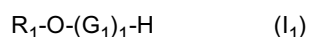
[0018] C'est pourquoi l'invention a pour un objet une composition (C₂₁) comprenant pour 100% de sa masse :

- De 5% à 100% massique d'un mélange (M₁) consistant en, pour 100% de sa masse :

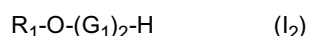
- De 25% à 78% massique d'une composition (C₁) représentée par la formule (I) :



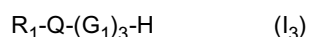
dans laquelle R₁ représente le radical heptyle ou le radical 2-éthyl hexyle, G₁ représente le reste d'un sucre réducteur et p représente un nombre décimal supérieur ou égal à 1,05 et inférieur ou égal à 5, ladite composition (C₁) consistant en un mélange de composés représentés par les formules (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) et (I₅) :



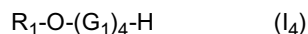
,



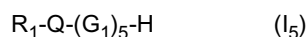
,



,



5



10

, dans les proportions molaires respectives a_1 , a_2 , a_3 , a_4 et a_5 , telles que la somme : $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5$ est égale à 1 et la somme $a_1 + 2a_2 + 3a_3 + 4a_4 + 5a_5$ est égale à p ; dans laquelle R_1 représente le radical heptyle ou le radical 2-éthyl hexyle,

15

- De 20% à 50% massique d'une composition (C_1) représentée par la formule (I) dans laquelle R_1 représente le radical décyle,
- De 1% à 15% massique d'une composition (C_1) représentée par la formule (I) dans laquelle R_1 représente le radical dodécyle, et
- De 1% à 10% massique d'une composition (C_1) représentée par la formule (I) dans laquelle R_1 représente le radical tétradécyle.

- De 0% à 95% massique d'eau.

20

[0019] Selon un aspect plus particulier, la composition aqueuse (C_{21}) objet de la présente invention, comprend pour 100% de sa masse :

- De 40% à 100% massique dudit mélange (M_1),
- De 0% à 60% massique d'eau.

25

[0020] Selon un autre aspect plus particulier, la composition (C_{21}) telle que définie précédemment, comprend en outre, pour 100% de sa masse, de 0,1% à 30% massique, plus particulièrement de 0,1% à 20% massique d'au moins un agent auxiliaire choisi parmi l'érythritol, le xylitol, le sorbitol, le gluconate de sodium, le glucose et les maltodextrines.

30

[0021] Par maltodextrines, on désigne les produits résultant de l'hydrolyse d'un amidon tels que précédemment définis, et plus particulièrement les maltodextrines se caractérisant par un D.E. supérieur ou égal à 2 et inférieur ou égal à 20.

[0022] Selon un autre aspect plus particulier l'agent auxiliaire compris dans la composition (C_{21}) est le sorbitol.

[0023] L'invention a également pour objet l'utilisation de la composition (C_{21}), telle que définie précédemment, comme agent lubrifiant pour préparer une composition aqueuse (C), ladite composition (C) comprenant pour 100% de sa masse :

35

- De 1% à 65% massique d'au moins un sel (S) constitué par au moins un cation choisi parmi l'ion ammonium et les cations métalliques, et au moins un anion choisi parmi les ions chlorure, bromure, carbonate, bicarbonate, hydrogénocarbonate, silicate, métasilicate, sulfate, hydrogénosulfate, borate, tétraborate, dihydrogénoborate, hydrogénoborate, hydrogénéotétraborate, ou les anions organiques portant une fonction carboxylate;
- De 0,05% à 2% massique d'au moins un agent anti-mousse,
- De 13% à 97,95% massique d'eau et
- De 1% à 20% massique de ladite composition (C_{21});

40

et plus particulièrement, l'utilisation telle que définie ci-dessus. pour laquelle dans ladite composition (C), le sel (S) est choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le carbonate de potassium, le bromure de calcium, le bromure de zinc, le silicate de sodium, le métasilicate de sodium ou le tétraborate de sodium.

45

[0024] Par sucre réducteur, on désigne dans la définition de la composition (C_1) représentée par la formule (I), les dérivés saccharidiques sans liaison glycosidique établie entre un carbone anomérique et l'oxygène d'un groupement acétal, tels qu'ils sont définis dans l'ouvrage de référence : "Biochemistry, Daniel Voet/Judith G. Voet, p. 250, John Wiley & Sons, 1990."

50

[0025] La structure oligomérique (G_1)_p, peut se présenter sous toutes formes d'isoméries, qu'il s'agisse d'isométrie optique, d'isométrie géométrique ou d'isométrie de position; elle peut aussi représenter un mélange d'isomères.

[0026] Dans la formule (I) telle que définie ci-dessus, le groupe R_1 est lié à G_1 par le carbone anomérique du reste saccharide, de manière à former une fonction acétal.

55

[0027] Selon un aspect particulier, dans la formule (I) G_1 représente le reste d'un sucre réducteur choisi parmi les restes du glucose, du dextrose, du saccharose, du fructose, de l'idose, du gulose, du galactose, du maltose, de l'iso-maltose, du maltotriose, du lactose, du cellobiose, du mannose, du ribose, du xylose, de l'arabinose, du lyxose, de l'allose, de l'altrose, du dextrane ou du tallose.

[0028] Selon un aspect plus particulier, dans la formule (I) G_1 représente le reste d'un d'un sucre réducteur choisi

parmi les reste du glucose, du xylose et de l'arabinose.

[0029] Selon un autre aspect plus particulier dans la formule (I), p représente un nombre décimal supérieur ou égal à 1,05 et inférieur ou égal à 2,5, plus particulièrement supérieur ou égal à 1,05 et inférieur ou égal à 2,0, et encore plus particulièrement supérieur ou égal à 1,25 et inférieur ou égal à 2,0.

[0030] La composition (C₁), représentée par la formule (I) telle que définie précédemment, est préparée par le procédé comportant:

- Une étape a) de réaction sous agitation mécanique, d'un sucre réducteur avec un excès d'alcool de formule (II) telle que définie précédemment, ou d'un mélange d'alcools de formule (II), généralement en présence d'un système catalytique acide, en maîtrisant le rapport stoechiométrique entre les deux réactants, dans des conditions de température et de vide partiel prédéterminées, par exemple à une température comprise entre 70°C et 130°C et sous un vide partiel compris entre 300 mbar (3.10⁴ Pa) et 20 mbar (2.10³ Pa), pour former un mélange de composés représentés par les formules (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) et (I₅) telle que définies précédemment, et optionnellement d'un excès de l'alcool de formule (II) ou du mélange d'alcools de formule (II) ; si nécessaire ou si désiré
- Une étape b) d'élimination de l'alcool de formule (II), ou du mélange d'alcools de formule (II), n'ayant pas réagi au cours de l'étape a), si nécessaire ou si désiré,

Un tel procédé de préparation peut être complété, si nécessaire ou si désiré, par des opérations de neutralisation, de filtration et de décoloration.

[0031] Par système catalytique acide, on désigne, dans l'étape a) du procédé défini ci-dessus les acides forts comme l'acide sulfurique, l'acide chlorhydrique, l'acide phosphorique, l'acide nitrique, l'acide méthanesulfonique, l'acide (para-toluène) sulfonique, l'acide (trifluorométhane) sulfonique, ou les résines échangeuses d'ions.

[0032] Au cours de l'étape b) du procédé tel que défini ci-dessus, L'alcool de formule (II) ou le mélange d'alcools de formule (II) est éliminé selon des méthodes connues de l'homme du métier comme par exemple, par distillation, telle que la distillation dur film à couche mince, la distillation moléculaire ou l'extraction par solvants.

A- Préparation de compositions (C₂)

A -1) Composition (C₂) comprenant du n-heptylpolyglucoside

[0033] On introduit sous agitation, 2,7 équivalents molaires de n-heptanol dans un réacteur maintenu à 40°C. Un équivalent molaire de glucose anhydre y est ensuite ajouté, suivi de 0,15% massique d'acide sulfurique à 98% pour 100% massique du mélange. Le milieu réactionnel est placé sous vide partiel d'environ 0,18x10⁵Pa (180 mbar) est maintenu à 100°C-105°C pendant 4 heures avec distillation de l'eau formée. Après refroidissement à 85°C-90°C et neutralisation par ajout de soude à 40%, de sorte que le pH d'une solution à 5% de ce mélange soit égal à 7,0, le milieu réactionnel ainsi obtenu est vidangé à 70°C et filtré pour éliminer les grains de glucose n'ayant pas réagi. Le filtrat est ensuite introduit dans un autre réacteur. L'excès d'heptanol est alors distillé sous vide partiel, puis le résidu dilué dans l'eau pour obtenir une solution à 60% massique. Après agitation pendant 30 minutes à 50°C, la composition obtenue, dénommée ci-après (X₀), comprenant 40% d'eau et 60% de n-heptylpolyglucoside, est vidangée.

A - 2) Composition (C₂) comprenant du n-décylpolyglucoside, du n-dodécylpolyglucoside et du n-tétradécylpolyglucoside

[0034] On introduit sous agitation, 4,0 équivalents molaires d'un mélange (N₁) constitué pour 100% de sa masse de 85% massique de n-décylpolyglucoside, de 10% massique de n-dodécylpolyglucoside et de 5% massique de n-tétradécylpolyglucoside, dans un réacteur maintenu à 80°C. Un équivalent molaire de glucose anhydre y est ensuite ajouté, suivi de 0,15% massique d'acide sulfurique à 98% pour 100% massique du mélange. Le milieu réactionnel est placé sous vide partiel d'environ 0,18x10⁵Pa (180 mbar) est maintenu à 100°C-105°C pendant 4 heures avec distillation de l'eau formée. Après refroidissement à 85°C-90°C et neutralisation par ajout de soude à 40%, de sorte que le pH d'une solution à 5% de ce mélange soit égal à 7,0, le milieu réactionnel ainsi obtenu est vidangé à 70°C et filtré pour éliminer les grains de glucose n'ayant pas réagi. Le filtrat est ensuite introduit dans un autre réacteur. L'excès du mélange d'alcool (N₁) est ensuite éliminé par distillation en utilisant un évaporateur film couche mince, puis le résidu dilué dans l'eau pour obtenir une solution à 55% massique. Après agitation pendant 30 minutes à 50°C, la composition obtenue, dénommée ci-après (X₁), comprenant 45% d'eau et 55% du mélange de n-décylpolyglucoside, n-dodécylpolyglucoside et n-tétradécylpolyglucoside, est vidangée.

A - 3) Composition (C₂) comprenant du 2-éthylhexylpolyglucoside

[0035] On introduit sous agitation, 4,0 équivalents molaires de 2-éthyl hexanol-1 dans un réacteur maintenu à 80°C. Un équivalent molaire de glucose anhydre y est ensuite ajouté, suivi de 0,15% massique d'acide sulfurique à 98% pour 100% massique du mélange. Le milieu réactionnel est placé sous vide partiel d'environ 0,18x10⁵Pa (180 mbar) est maintenu à 100°C-105°C pendant 4 heures avec distillation de l'eau formée. Après refroidissement à 85°C-90°C et neutralisation par ajout de soude à 40%, de sorte que le pH d'une solution à 5% de ce mélange soit égal à 7,0, le milieu réactionnel ainsi obtenu est vidangé à 70°C et filtré pour éliminer les grains de glucose n'ayant pas réagi. Le filtrat est ensuite introduit dans un autre réacteur. L'excès de 2-éthyl hexanol-1 est ensuite éliminé par distillation en utilisant un évaporateur film couche mince, puis le résidu dilué dans l'eau pour obtenir une solution à 55% massique. Après agitation pendant 30 minutes à 50°C, la composition obtenue, dénommée ci-après (X₂), comprenant 45% d'eau et 55% de 2-éthylhexylpolyglucoside, est vidangée.

A - 4) Composition (C₂) comprenant du n-heptylpolyglucoside, du n-décylpolyglucoside, du n-dodécylpolyglucoside et du n-tétradécylpolyglucoside.

[0036] On introduit 100 grammes de la composition (X₀) et 109,1 grammes de la composition (X₁) dans un réacteur maintenu à 40°C. Le mélange est agité pendant 30 minutes, puis la composition obtenue, dénommée ci-après (X₃), est vidangée.

A - 5) Composition (C₂) comprenant du 2-éthylhexyl-polyglucoside, du n-décylpolyglucoside, du n-dodécylpolyglucoside et du n-tétradécylpolyglucoside.

[0037] On introduit 100 grammes de la composition (X₂) et 100 grammes de la composition (X₁) dans un réacteur maintenu à 40°C. Le mélange est agité pendant 30 minutes, puis la composition obtenue, dénommée ci-après (X₄), est vidangée.

[0038] A - 6) Composition (C₂) comprenant du n-heptylpolyglucoside, du n-décylpolyglucoside, du n-dodécylpolyglucoside, du n-tétradécylpolyglucoside et du sorbitol.

[0039] On introduit 139,37 grammes de la composition (X₃) et 28,57 grammes d'une solution de sorbitol à 70% dans un réacteur maintenu à 40°C. Le mélange est agité pendant 30 minutes, puis la composition obtenue, dénommée ci-après (X₅), est vidangée.

A - 7) Composition selon l'état de la technique comprenant du 2-éthylhexyl-polyglucoside et du 2-octyl dodécanol (X₆).

[0040] On introduit 36,4 grammes de la composition (X₂) et 80 grammes de 2-octyldodécanol dans un réacteur dans un réacteur maintenu à 40°C. Le mélange est agité pendant 30 minutes, puis la composition (X₆) obtenue est vidangée.

[0041] Les proportions, en pourcentages massiques, des constituants des compositions (X₀), (X₁), (X₂), (X₃), (X₄), (X₅) et (X₆) ainsi obtenues sont consignées dans le tableau 1 ci-dessous.

Tableau 1

	(X ₀)	(X ₁)	(X ₂)	(X ₃)	(X ₄)	(X ₅)	(X ₆) ⁽¹⁾
n-heptylpolyglucoside	100	0	0	50	0	40	0
n-décylpolyglucoside	0	85	0	42,5	42,5	34	0
n-dodécylpolyglucoside	0	10	0	5	5	4	0
n-tétradécylpolyglucoside	0	5	0	2,5	2,5	2	0
2-éthylhexylpolyglucoside	0	0	100	0	50	0	20
sorbitol	0	0	0	0	0	20	0
2-octyl dodécanol	0	0	0	0	0	0	80

(1) : (X₆) est divulgué dans la demande de brevet américain publiée sous le numéro US 2003/0232726 A1.

B- Préparation de compositions (C) mises en oeuvre dans le procédé selon l'invention**B -1) Compositions (C) dans lesquelles le sel (S) est le chlorure de calcium**

5 **[0042]** Chacune des compositions est préparée selon le même mode opératoire suivant :

- La quantité d'eau souhaitée est introduite sous agitation dans un réacteur maintenu à 10°C ; suivie de la quantité de chlorure de calcium souhaitée puis le mélange résultant agité pendant 30 minutes. Les autres ingrédients sont alors ajoutés successivement à 20°C et le tout agité jusqu'à obtention d'une solution limpide.

10 **[0043]** Les proportions, en pourcentage massiques, des constituants des compositions (C) ainsi obtenues, dénommées ci-après (F₁₃), (F₁₄), (F₁₅), (F₁₆) et (F₁₇), ainsi que des compositions (F₁₁), (F₁₂) et (F₁₈), selon l'état de la technique, sont consignées dans le tableau 2 ci-dessous.

Tableau 2

	(F ₁₁)	(F ₁₂)	(F ₁₃)	(F ₁₄)	(F ₁₅)	(F ₁₆)	(F ₁₇)	(F ₁₈)
CaCl ₂	35	35	35	35	35	35	35	35
Eau	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8	59,8
Estisol™ 240 ⁽¹⁾	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
PEG 300 ⁽²⁾	5	0	0	0	0	0	0	0
PEG 6000 ⁽²⁾	0	5	0	0	0	0	0	0
(X ₁) ⁽²⁾	0	0	5	0	0	0	0	0
(X ₂) ⁽²⁾	0	0	0	5	0	0	0	0
(X ₀) ⁽²⁾	0	0	0	0	5	0	0	0
(X ₃) ⁽²⁾	0	0	0	0	0	5	0	0
(X ₅) ⁽²⁾	0	0	0	0	0	0	5	0
(X ₆) ⁽²⁾	0	0	0	0	0	0	0	5
(1) : Estisol™ 240 est un agent anti-mousse commercialisé par la société Estichem.								
(2) : La teneur en agent lubrifiant est exprimée en pourcentage massique de son extrait sec.								

B - 2) Compositions (C) dans lesquelles le sel (S) est le chlorure de potassium

40 **[0044]** Chacune des compositions est préparée selon le même mode opératoire suivant :

- La quantité d'eau souhaitée est introduite sous agitation dans un réacteur maintenu à 20°C ; suivie de la quantité de chlorure de potassium souhaitée puis le mélange résultant agité pendant 30 minutes. Les autres ingrédients sont alors ajoutés successivement à 20°C et le tout agité jusqu'à obtention d'une solution limpide.

45 **[0045]** Les proportions, en pourcentages massiques, des constituants des compositions (C) ainsi obtenues, dénommées ci-après (F₂₂), (F₂₃), (F₂₄), (F₂₅), (F₂₆) et (F₂₇) ainsi que de la composition (F₂₁) selon l'état de la technique, sont consignées dans le tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3

	(F ₂₁)	(F ₂₂)	(F ₂₃)	(F ₂₄)	(F ₂₅)	(F ₂₆)	(F ₂₇)
KCl	20	20	20	20	20	20	20
Estisol™ 240	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Eau	74,8	74,8	74,8	74,8	74,8	74,8	74,8
PEG 300 ⁽¹⁾	5	0	0	0	0	0	0
(X ₁) ⁽¹⁾	0	5	0	0	0	0	0

(suite)

5

10

	(F ₂₁)	(F ₂₂)	(F ₂₃)	(F ₂₄)	(F ₂₅)	(F ₂₆)	(F ₂₇)
(X ₂) ⁽¹⁾	0	0	5	0	0	0	0
(X ₀) ⁽¹⁾	0	0	0	5	0	0	0
(X ₃) ⁽¹⁾	0	0	0	0	5	0	0
(X ₄) ⁽¹⁾	0	0	0	0	0	5	0
(X ₅) ⁽¹⁾	0	0	0	0	0	0	5
(1) : la teneur en agent lubrifiant est exprimée en pourcentage massique de son extrait sec.							

15

B - 3) Compositions (C) dans lesquelles le sel (S) est un mélange de silicate de sodium et de carbonate de potassium

[0046] Chacune des compositions (F₃₁), (F₃₂), (F₃₃) et (F₃₄) est préparée selon le même mode opératoire suivant :

20

- La quantité d'eau souhaitée est introduite sous agitation dans un réacteur maintenu à 20°C ; suivie des quantités de silicate de sodium et de carbonate de potassium souhaitées puis le mélange résultant agité pendant 30 minutes. Les autres ingrédients sont alors ajoutés successivement à 20°C et le tout agité jusqu'à obtention d'une solution limpide.

25

[0047] Les proportions, en pourcentages massiques, des constituants des compositions (C) ainsi obtenues, dénommées ci-après (F₃₂), (F₃₃) et (F₃₄) ainsi que de la composition (F₃₁) selon l'état de la technique, sont consignées dans le tableau 4 ci-dessous.

Tableau 4

30

35

40

	(F ₃₁) ⁽²⁾	(F ₃₂)	(F ₃₃)	(F ₃₄)
Silicate de sodium	5	5	5	5
K ₂ CO ₃	3	3	3	3
Estisol™ 240	0,2	0,2	0,2	0,2
Eau	88,8	88,8	88,8	88,8
(X ₆) ⁽¹⁾	3	0	0	0
(X ₃) ⁽¹⁾	0	3	0	0
(X ₄) ⁽¹⁾	0	0	3	0
(X ₅) ⁽¹⁾	0	0	0	3
(1) : La teneur en agent lubrifiant est exprimée en pourcentage massique de son extrait sec. (2) : La composition (F ₃₁) est divulguée dans la demande de brevet américain publiée sous le numéro US 2003/0232726 A1.				

45

C - Etude de la stabilité des compositions (C)

50

[0048] La stabilité des compositions (C) dont la préparation est exposée au paragraphe B) précédent ainsi que celle des compositions (F₁₁), (F₁₂), (F₁₈), (F₂₁) et (F₃₁) selon l'état de la technique a été étudiée comme suit :

55

- Une quantité identique de chacune des compositions (C) a été conservée dans une enceinte climatique isolée et régulée à une température de 20°C pendant un mois, durée à l'issue de laquelle l'aspect de ces échantillons a été évalué.
- Une quantité identique de chacune des compositions (C) a été conservée dans une enceinte climatique isolée et régulée à une température de 90°C pendant 16 heures pour évaluer leur vieillissement dans des conditions de forage en profondeur. L'aspect de chaque échantillon a été noté après une durée de 16 heures de conservation dans ces conditions.

EP 3 489 321 A1

[0049] Les résultats de ces évaluations sont consignés dans le tableau 5 ci-dessous ("Ho." : Aspect homogène; "He." : Aspect hétérogène).

	(F ₁₁)	(F ₁₂)	(F ₁₃)	(F ₁₄)	(F ₁₅)	(F ₁₆)	(F ₁₇)	(F ₁₈)
Aspect après un mois à 20°C	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Hé.
Aspect après 16h à 90°C	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Hé.

Tableau 5

	(F ₂₁)	(F ₂₂)	(F ₂₃)	(F ₂₄)	(F ₂₅)	(F ₂₆)	(F ₂₇)
Aspect après un mois à 20°C	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.
Aspect après 16h à 90°C	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.	Ho.

Tableau 5 (suite)

	(F ₃₁)	(F ₃₂)	(F ₃₃)	(F ₃₄)
Aspect après un mois à 20°C	Hé.	Ho.	Ho.	Ho.
Aspect après 16h à 90°C	Hé.	Ho.	Ho.	Ho.

Tableau 5 (fin)

Ces évaluations font apparaître que les compositions (C) selon l'invention, présentent un aspect homogène dans les conditions de stockage des tests mis en oeuvre, alors que les compositions (F₁₈) et (F₃₁), comprenant le système lubrifiant (X₆) divulgué dans la demande de brevet américain publiée sous le numéro US 2003/0232726, présentent un aspect hétérogène dans les mêmes conditions de stockage.

D - Evaluation du pouvoir lubrifiant des compositions (C).

D -1) Principe général de l'étude

[0050] Le pouvoir lubrifiant est évalué à l'aide de l'appareil dénommé « E.P. (Extreme Pressure & Lubricity tester); 230V, 50 Hz Digital », commercialisé par la société OFITE (Instruction Manual Part 111-00-1), muni d'un anneau en rotation (référence OFITE 111-02) et d'un bloc fixe (référence OFITE 111-08). Les tests sont effectués selon les procédures recommandées par la norme RP 13B de l'Institut américain du pétrole (API), avec une vitesse de rotation de l'anneau de 60 tours par minute et avec les valeurs suivantes de moments de force appliqués entre l'anneau et le bloc fixe : 11,298 Nm (100 inch-pounds force) 16,948 Nm (150 inch-pounds force) et 22,597 Nm (200 inch-pounds force), selon les cas de figure. Dans ce système de mesure constant, plus la valeur du moment de force est élevée, plus la pression qui lui est associée sera élevée, et par conséquent, plus les forces de frottement sont intenses. Pour comparer les pouvoirs lubrifiants des différentes compositions :

- On note les lectures des graduations obtenues avec l'appareil de test ci-dessus décrit, correspondant à des valeurs relatives du couple de frottement entre l'anneau et le bloc (V^{frot.}) en présence desdites compositions dans les conditions expérimentales de test (le couple de frottement est une valeur sans unité, mesurée pour un moment de force spécifique exercé sur l'anneau par le bloc) ;
- On calcule la valeur d'un coefficient lubrifiant de la composition (λ) selon la formule suivante :

$$\lambda = (V^{\text{frot.}}/100) \times (V_{\text{std.}}^{\text{frot.}}/V_0^{\text{frot.}})$$

avec V_{std.}^{frot.} représentant la valeur standard du couple de frottement de l'eau permutée qui, dans les conditions de mesures décrites, à savoir une vitesse de rotation de l'anneau de 60 tours/minute, est égale à 34 (manuel

EP 3 489 321 A1

« Instruction Manual Part 111-00-1 de l'appareil E.P. (Extreme Pressure) & Lubricity tester ; 230V, 50 Hz Digital », commercialisé par la société OFITE) ; et $V_0^{\text{frot.}}$ la valeur expérimentale du couple de frottement de l'eau ;

- On calcule le pourcentage de réduction du couple de torsion (δ_{red}), selon la formule suivante :

$$\delta_{\text{red.}} = [100 \times (\lambda_0 - \lambda)] / \lambda_0$$

avec λ_0 représentant le coefficient lubrifiant de la base aqueuse.

[0051] Par « base aqueuse », on entend la solution comprenant de l'eau et la teneur en sel à la concentration massique souhaitée.

[0052] Selon le test expérimental décrit ci-dessus, plus la valeur relative du couple de frottement est faible, meilleur est le pouvoir lubrifiant de la composition testée.

[0053] L'amélioration du pouvoir lubrifiant d'une composition sera constatée:

- Lorsque la valeur relative du couple de frottement de la composition évaluée est plus faible que la valeur relative du couple de frottement de la base aqueuse telle que définie ci-dessus, et
- Par le pourcentage de réduction du couple de torsion de la composition évaluée.

D - 2) Pouvoir lubrifiant de compositions à base de chlorure de calcium

[0054] Les compositions (F_{11}), (F_{12}), (F_{13}), (F_{14}), (F_{15}), (F_{16}) et (F_{17}) sont évaluées par la procédure expérimentale décrite précédemment, avec une vitesse de rotation de l'anneau de 60 tours/minutes et une valeur de moment de force appliquée entre l'anneau et le bloc fixe de 11,298 Nm (100 inch-pound force) et comparées à de l'eau et à une solution aqueuse de chlorure de calcium à 35% massique (composition T_1). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6

	$V^{\text{frot.}}$	λ	δ_{red}
Eau	32,4	-	-
(T_1)	17,5	0,184	-
(F_{11})	11,4	0,120	35%
(F_{12})	14,0	0,147	20%
(F_{13})	7,5	0,079	57%
(F_{14})	12,1	0,127	31%
(F_{15})	0,5	0,005	97%
(F_{16})	1,13	0,012	93%
(F_{17})	1,13	0,012	93%

[0055] Ces résultats font apparaître que les compositions (F_{13}), (F_{14}), (F_{15}), (F_{16}) et (F_{17}), comprenant respectivement les compositions (X_1), (X_2), (X_0), (X_3) et (X_5), présentent des valeurs relatives du couple de frottement significativement inférieure à la valeur du couple de frottement de la composition (T_1).

[0056] De plus, les compositions (F_{13}), (F_{15}), (F_{16}) et (F_{17}), présentent un pourcentage de réduction du couple de torsion par rapport à la composition (T_1), supérieur au pourcentage de réduction du couple de torsion des compositions (F_{11}) et (F_{12}) comprenant des lubrifiants décrits dans l'état de la technique (en l'occurrence, les PEG 300 et PEG 6000).

D - 3) Pouvoir lubrifiant de compositions à base de chlorure de potassium

D - 3.1) Compositions n'ayant pas subi de vieillissement accéléré

[0057] Les compositions (F_{21}), (F_{22}), (F_{23}), (F_{24}), (F_{25}), (F_{26}) et (F_{27}), sont évaluées par la procédure expérimentale décrite au paragraphe D - 1) précédent, avec une vitesse de rotation de l'anneau de 60 tours/minutes et des valeurs de moments de force appliqués entre l'anneau et le bloc fixe de 11,298 Nm (100 inch-pounds force) 16,948 Nm (150 inch-

EP 3 489 321 A1

pound force) et 22,957 Nm (200 inch-pound force) et comparées à de l'eau et à une solution aqueuse de chlorure de potassium à 20% massique (composition T₂).

[0058] Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 7 ci-dessous.

Tableau 7

	11,298 N.m			16,948 Nm			22,597 Nm		
	V _{frot.}	λ	δ_{red}	V _{frot.}	λ	δ_{red}	V _{frot.}	λ	δ_{red}
Eau	34	-	-	34,0	-	-	33,6	-	-
(T ₂)	15,7	0,157	-	21,4	0,214	-	27,9	0,283	-
(F ₂₁)	8,2	0,082	47%	14,5	0,145	32%	21,3	0,216	24%
(F ₂₂)	5,2	0,052	67%	8,4	0,084	61%	11,7	0,118	58%
(F ₂₃)	8,3	0,083	47%	11,5	0,115	46%	14,3	0,145	49%
(F ₂₄)	8,6	0,086	45%	12,4	0,124	42%	15,6	0,158	45%
(F ₂₅)	6,3	0,063	60%	9,1	0,091	57%	12,3	0,125	56%
(F ₂₆)	3,4	0,034	79%	6,7	0,067	69%	12,1	0,123	57%
(F ₂₇)	5,8	0,058	63%	9,2	0,092	57%	12,0	0,121	57%

D - 3.2) Compositions avant subi un vieillissement accéléré

[0059] Des échantillons de chacune des compositions (F₂₁), (F₂₂), (F₂₃), (F₂₄), (F₂₅), (F₂₆) et (F₂₇), ont été placés dans un four à rouleaux à une température de 120°C pendant 16 heures pour obtenir les compositions respectivement référencées (F'₂₁), (F'₂₂), (F'₂₃), (F'₂₄), (F'₂₅), (F'₂₆) et (F'₂₇). Ces conditions de stockage permettent de simuler les conditions de températures subies par un fluide forage lors de sa mise en oeuvre dans un procédé de forage en grande profondeur. Ces dernières compositions sont ensuite évaluées par la procédure expérimentale décrite au paragraphe D-1) précédent, avec une vitesse de rotation de l'anneau de 60 tours/minutes et des valeurs de moments de force appliqués entre l'anneau et le bloc fixe de 11,298 Nm (100 inch-pounds force) 16,948 Nm (150 inch-pound force) et 22,957 Nm (200 inch-pound force), et comparées à de l'eau et à la solution aqueuse T₂.

[0060] Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8

	11,298 N.m			16,948 Nm			22,597 Nm		
	V _{frot.}	λ	δ_{red}	V _{frot.}	λ	δ_{red}	V _{frot.}	λ	δ_{red}
Eau	34,0	-	-	34 ,0	-	-	34,0	-	-
(T ₂)	17,5	0,175	-	25,3	0,253	-	32,9	0,329	-
(F' ₂₁)	11,1	0,111	37%	15,6	0,156	38%	22,3	0,223	32%
(F' ₂₂)	3,5	0,037	79%	6,6	0,066	74%	9,5	0,095	71%
(F' ₂₃)	7,4	0,075	55%	11,5	0,115	55%	15,1	0,151	55%
(F' ₂₄)	6,2	0,062	65%	9,6	0,096	62%	12,6	0,126	62%
(F' ₂₅)	2,3	0,023	87%	5,8	0,058	77%	12,8	0,128	61%
(F' ₂₆)	2 ,9	0,029	83%	3,7	0,037	85%	12,3	0,123	63%
(F' ₂₇)	4,5	0,045	74%	8,8	0,088	65%	12,6	0,126	65%

D-3.3) Analyse des résultats.

[0061] Les compositions (F₂₂), (F₂₃), (F₂₄), (F₂₅), (F₂₆) et (F₂₇), comprenant respectivement les compositions (X₁), (X₂), (X₀), (X₃), (X₄) et (X₅), et n'ayant pas été préalablement soumises à des conditions de vieillissement accélérées, présentent des valeurs relatives du couple de frottement significativement inférieures à la valeur du couple de frottement

EP 3 489 321 A1

de la composition (T₂), quelle que soit la valeur de la pression exercée dans la mise en oeuvre du test d'évaluation.

[0062] Pour une valeur de moment de force, appliqué entre l'anneau et le bloc fixe égale à 11,298 N.m, les compositions (F₂₂), (F₂₅), (F₂₆) et (F₂₇), présentent des valeurs relatives du couple de frottement significativement inférieures à la valeur du couple de frottement de la composition (F₂₁) comprenant un agent lubrifiant décrit dans l'état de la technique (PEG 300).

[0063] Pour une valeur de moment de force, appliqué entre l'anneau et le bloc fixe égale à 16,948 N.m, les compositions (F₂₂), (F₂₃), (F₂₄), (F₂₅), (F₂₆) et (F₂₇), présentent des valeurs relatives du couple de frottement significativement inférieures à la valeur du couple de frottement de la composition (F₂₁) comprenant un agent lubrifiant décrit dans l'état de la technique (PEG 300).

[0064] Pour des valeurs de moments de force appliqués entre l'anneau et le bloc fixe égales à soit 11,298 Nm à 16,948 Nm et à 22,597 Nm, les compositions (F'₂₂), (F'₂₃), (F'₂₄), (F'₂₅), (F'₂₆) et (F'₂₇), comprenant respectivement les compositions (X₁), (X₂), (X₀), (X₃), (X₄) et (X₅), et ayant été préalablement soumises à des conditions de vieillissement accélérées, présentent des valeurs relatives du couple de frottement significativement inférieures à la valeur du couple de frottement de la composition (T₂) et à la valeur du couple de frottement de la composition (F₂₁) comprenant un agent lubrifiant décrit dans l'état de la technique (PEG 300).

[0065] De plus, pour des valeurs de moments de force appliqués entre l'anneau et le bloc égales à 11,298 Nm et à 16,948 N.m, les compositions (F'₂₂), (F'₂₃), (F'₂₄), (F'₂₅), (F'₂₆) et (F'₂₇), présentent des valeurs relatives du couple de frottement inférieures aux valeurs du couple de frottement des compositions respectives (F₂₂), (F₂₃), (F₂₄), (F₂₅), (F₂₆) et (F₂₇), alors que dans les mêmes conditions opératoires, la composition (F'₂₁) de l'état de la technique, ayant été préalablement soumise à des conditions de vieillissement accélérées, présente une valeur relative du couple de frottement supérieure à celle de la composition (F₂₁) n'ayant pas été soumise à de telles conditions de vieillissement.

D - 4) Etude du pouvoir lubrifiant de compositions de forage à base de silicate de sodium.

[0066] Les compositions (F₄₁) et (F₄₂) sont préparées selon le mode opératoire suivant :

- La quantité d'eau souhaitée est introduite sous agitation dans un réacteur maintenu à 60°C ; suivie des quantités de silicate de sodium et de chlorure de sodium souhaitées puis le mélange résultant agité pendant 30 minutes pour obtenir d'une solution limpide. Les quantités souhaitées de Blanose™ 7H9, de Métolose™ 60SH50, de Rhodopol™ 23, de lubrifiant (dans le cas de (F₄₂)), de bentonite, de baryte et d'Estisol™ 240 sont alors ajoutées successivement sous agitation, la température étant maintenue à 60°C et le mélange résultant est homogénéisé sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

[0067] Le pH de la boue aqueuse est enfin ajusté à 11,0 par addition de soude sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution homogène.

[0068] Les proportions, en pourcentages massiques, des constituants des compositions (F₄₁) et (F₄₂) sont consignées dans le tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9

	(F ₄₁)	(F ₄₂)
Eau permutée	Qs 100%	Qs 100%
Rhodopol™ 23 ⁽²⁾	0,52%	0,52%
Blanose™ 7H9 ⁽³⁾	0,025%	0,025%
Métolose™ 60SH50 ⁽⁴⁾	0,375%	0,375%
Colclay™ FG90 ⁽⁵⁾	2,0%	2,0%
Silicate de sodium	8,47%	8,47%
Chlorure de sodium	5,0%	5,0%
Baryte	9,3%	9,3%
Estisol™ 240 ⁽¹⁾	0,2%	0,2%
(X4) ^(*)	0%	1,5%

(suite)

	(F ₄₁)	(F ₄₂)
Soude	qs pH = 11	qs pH = 11
(1) : Estisol™ 240 : Agent anti-mousse commercialisé par la société Estichem. (2) : Rhodopol™ 23 : Gomme xanthane utilisée comme agent viscosant et commercialisée par la société Rhodia. (3) : Blanose™ 7H9 : Carboxyméthyl cellulose utilisée comme agent réducteur de filtrat et commercialisée par la société Aqualon. (4) : Métolose™ 60SH50 : Hydroxypropylméthyl cellulose utilisée comme agent réducteur de filtrat et commercialisée par la société Aqualon. (5) : Colclay™ FG90 : Bentonite utilisée comme agent épaississant inorganique et commercialisée par la société Minerais de la Méditerranée. (*) : Teneur massique en extrait sec.		

[0069] Des échantillons de chacune des compositions (F₄₁) et (F₄₂), ont été placés dans un four à rouleaux à une température de 120°C pendant 16 heures. Ces conditions de stockage permettent de simuler les conditions de températures subies par un fluide forage lors de sa mise en oeuvre dans un procédé de forage en grande profondeur. Ces compositions sont ensuite évaluées par la procédure expérimentale décrite au paragraphe D-1) précédent, avec une vitesse de rotation de l'anneau de 60 tours/minutes et des valeurs de moments de force appliqués entre l'anneau et le bloc fixe de 16,948 Nm (150 inch-pound force) et comparées à de l'eau.

[0070] Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 10 ci-dessous.

Tableau 10

	Aspect	V _{frot.}	λ	δ_{red}
Eau	Ho	32,7	0,340	-
(F ₄₁)	Ho	36,3	0,377	-
(F ₄₂)	Ho	27,0	0,281	25%

[0071] Dans les conditions expérimentales d'évaluation du pouvoir lubrifiant telles que décrites ci-dessus, la composition (F₄₂), ayant été préalablement soumises à des conditions de vieillissement accélérées et comprenant la composition lubrifiante (X₄), présente une valeur relative du couple de frottement significativement inférieure à la valeur du couple de frottement de la composition (F₄₁) ne comprenant pas d'agent lubrifiant. De plus, la composition (F₄₂) permet de réduire le couple de torsion d'une valeur de 25% par rapport à la composition (F₄₁).

E) Etude des propriétés inhibitrices de gonflement des argiles.

[0072] Les propriétés inhibitrices du gonflement des argiles sont mises en évidence selon une méthode consistant à évaluer les caractéristiques rhéologiques de dispersion de 5,7 grammes (soit 10 lb/bbl) de bentonite API dans 200 mL de phase aqueuse. Cette méthode, décrite dans l'article intitulé « Advances in inhibitive Water-Based drilling fluids - Can they replace oil-based muds » (Society of Petroleum Engineers, SPE 106476, 2007), comprend les étapes suivantes :

- La préparation des compositions aqueuses à tester
- Le calcul de leurs seuils d'écoulement à partir de la mesure des contraintes de cisaillement, à différents gradients de vitesse;
- L'ajout d'une quantité de 5,7 grammes (soit 10 lb/bbl) de bentonite API dans chacune des compositions aqueuses à tester ;
- Le stockage des compositions préparées à l'étape c) dans une étuve à rouleaux pendant 16 heures à 65°C (150°F) ;
- Le calcul des seuils d'écoulement des compositions aqueuses issues de l'étape d) ;
- Dans l'hypothèse où le seuil d'écoulement mesuré à l'étape e) n'évolue pas de façon significative, les étapes c), d) et e) sont appliquées à la composition concernée, de façon successive jusqu'à obtention d'une valeur du seuil d'écoulement significativement différente de celle obtenue à l'étape précédente.

EP 3 489 321 A1

[0073] Pour chaque composition expérimentale, le calcul du seuil d'écoulement met en oeuvre une méthode adaptée de la norme API 13B-1 (« Recommended Practice for Field Testing Water-based Drilling Fluids »), consistant à déterminer les propriétés rhéologiques de ladite composition, par la mesure des contraintes de cisaillement de ladite composition à différentes vitesses de rotation (CS_v).

[0074] Les mesures de viscosité nécessaires pour le calcul du seuil d'écoulement sont réalisées à l'aide de l'appareil « Speed Viscosimeter, Model 800 », équipé du rotor-stator R1B1, commercialisé par la société OFITE, à 20°C et à des vitesses de 600 tours/minute, de 300 tours/minute, de 200 tours/minute, de 100 tours/minute, de 60 tours/minute, de 30 tours/minute, de 6 tours/minute et de 3 tours/minute. A partir de ces mesures, l'expérimentateur calcule :

- La viscosité apparente (VA) selon la formule suivante :

$$VA = CS_{600} / 2$$

- La viscosité plastique (VP) selon la formule suivante :

$$VP = CS_{600} - CS_{300}$$

- Le seuil d'écoulement (SE) selon la formule suivante :
SE = Viscosité à 300 tours/minute - VP

[0075] Les contraintes de cisaillement aux différentes vitesses sont mesurées en lb./100ft² et le seuil d'écoulement s'exprime aussi en lb./100ft² (en prenant en considération que 1 lb./100ft² = 0,0488 kg/m²).

[0076] Les compositions aqueuses testées selon la méthode d'évaluation des propriétés inhibitrices du gonflement des argiles, sont référencées (F_{51}) et (F_{52}) et sont préparées selon le même mode opératoire suivant :

- La quantité d'eau souhaitée est introduite sous agitation dans un réacteur maintenu à 20°C, suivie de la quantité de chlorure de calcium souhaitée puis le mélange résultant agité pendant 30 minutes. Les autres ingrédients sont alors ajoutés successivement à 20°C et le tout agité jusqu'à obtention d'une solution limpide.

[0077] Les proportions, en pourcentages massiques, des constituants des compositions (F_{51}) et (F_{52}), sont consignées dans le tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11

	(F_{51})	(F_{52})
CaCl ₂	35%	35%
Eau	Qs 100%	Qs 100%
Estisol™ 240 ⁽¹⁾	0%	0,2%
(X_4)	0%	5%

[0078] Les valeurs des seuils d'écoulement mesurées, après chaque ajout d'une quantité de 10 lb/bbl (soit 5,7 grammes) de bentonite API dans chacune des compositions aqueuses (F_{51}) et (F_{52}) sont consignées dans le tableau 12 suivant :

Tableau 12

	Eau		(F ₅₁)		(F ₅₂)	
	SE en :		SE en :		SE en :	
Bentonite ajoutée	lb./100ft ²	kg.m ⁻²	lb./100ft ²	kg.m ⁻²	lb./100ft ²	kg.m ⁻²
10 lb/bbl (5,7g)	1	0,0488	1	0,0488	1	0,0488
20 lb/bbl (11,4g)	15	0,732	1	0,0488	1	0,0488
30 lb/bbl (17,1g)	105	5,124	1	0,0488	1	0,0488

(suite)

	Eau		(F ₅₁)		(F ₅₂)	
	SE en :		SE en :		SE en :	
	lb./100ft ²	kg.m ⁻²	lb./100ft ²	kg.m ⁻²	lb./100ft ²	kg.m ⁻²
Bentonite ajoutée	n.d.	n.d.	5	0,244	1	0,0488
40 lb/bbl (22,8g)	n.d.	n.d.	10	0,488	1	0,0488
50 lb/bbl (28,5g)	n.d.	n.d.	20	0,976	1	0,0488
60 lb/bbl (34,2g)	n.d.	n.d.	25	1,220	1	0,0488
70 lb/bbl (39,9g)	n.d.	n.d.	35	1,708	1	0,0488
80 lb/bbl (45,6g)	n.d.	n.d.				
n.d. : non déterminé						

[0079] Dans les conditions expérimentales d'évaluation telles que décrites ci-dessus, on observe que le seuil d'écoulement de la composition (F₅₂), comprenant la composition (X₄) selon l'invention, reste égal à 1 lb./100ft² (soit 0,0488 kg.m⁻²) après l'ajout de 80 lb/bbl (soit 45,6g) de Bentonite API, alors que le seuil d'écoulement de la composition témoin (F₅₁) s'élève à 35 lb./100ft² (soit 1,708 kg.m⁻²). La composition (X₄) procure donc des propriétés inhibitrices de gonflement des argiles à une composition aqueuse susceptible d'être utilisée dans un procédé de forage selon l'invention.

F) Conclusions

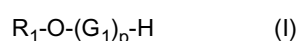
[0080] Les résultats exposés précédemment font apparaître que les fluides de forage aqueux comprenant des sels et au moins une composition (C₁) représentée par la formule (I) telle que décrite précédemment, présentent une stabilité au stockage (homogénéité persistante), des propriétés d'inhibition du gonflement des argiles significatives, et un pouvoir lubrifiant amélioré par rapport aux fluides aqueux utilisés dans les procédés de forage de l'état de la technique.

Revendications

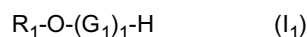
1. Composition (C₂₁) comprenant pour 100% de sa masse :

- De 5% à 100% massique d'un mélange (M₁) consistant en, pour 100% de sa masse :

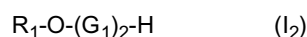
- De 25% à 78% massique d'une composition (C₁) représentée par la formule (I) :



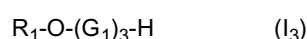
dans laquelle R₁ représente le radical heptyle ou le radical 2-éthyl hexyle, G₁ représente le reste d'un sucre réducteur et p représente un nombre décimal supérieur ou égal à 1,05 et inférieur ou égal à 5, ladite composition (C₁) consistant en un mélange de composés représentés par les formules (I₁), (I₂), (I₃), (I₄) et (I₅) :



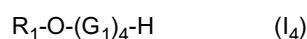
,

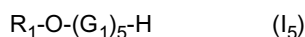


,



,





, dans les proportions molaires respectives a_1, a_2, a_3, a_4 et a_5 , telles que la somme : $a_1 + a_2 + a_3 + a_4 + a_5$ est égale à 1 et la somme $a_1 + 2a_2 + 3a_3 + 4a_4 + 5a_5$ est égale à p ;

- De 20% à 50% massique d'une composition (C_1) représentée par la formule (I) dans laquelle R_1 représente le radical décyle,

- De 1% à 15% massique d'une composition (C_1) représentée par la formule (I) dans laquelle R_1 représente le radical dodécyle, et

- De 1% à 10% massique d'une composition (C_1) représentée par la formule (I) dans laquelle R_1 représente le radical tétradécyle.

- De 0% à 95% massique d'eau.

2. Composition (C_{21}) telle que définie à la revendication 1, **caractérisée en ce qu'elle** comprend en outre pour 100% de sa masse, de 0,1% à 30% massique d'au moins un agent auxiliaire choisi parmi l'érythritol, le xylitol, le sorbitol, le gluconate de sodium, le glucose et les maltodextrines.

3. Utilisation de la composition (C_{21}), telle que définie à l'une ou quelconque des revendications 1 ou 2, comme agent lubrifiant pour préparer une composition aqueuse (C), ladite composition (C) comprenant pour 100% de sa masse :

- De 1% à 65% massique d'au moins un sel (S) constitué par au moins un cation choisi parmi l'ion ammonium et les cations métalliques, et au moins un anion choisi parmi les ions chlorure, bromure, carbonate, bicarbonate, hydrogénocarbonate, silicate, métasilicate, sulfate, hydrogénosulfate, borate, tétraborate, dihydrogénoborate, hydrogénoborate, hydrogénéotétraborate, ou les anions organiques portant une fonction carboxylate ;

- De 0,05% à 2% massique d'au moins un agent anti-mousse,

- De 13% à 97,95% massique d'eau et

- De 1% à 20% massique de ladite composition (C_{21}).

4. Utilisation telle que définie à la revendication 3, **caractérisée en ce que** dans la composition (C), le sel (S) est choisi parmi le chlorure de sodium, le chlorure de potassium, le chlorure de calcium, le carbonate de potassium, le bromure de calcium, le bromure de zinc, le silicate de sodium, le métasilicate de sodium ou le tétraborate de sodium.



RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande

EP 18 21 1059

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (IPC)
A	WO 2012/085391 A1 (SEPPIC SA) 28 juin 2012 (2012-06-28) * page 1, ligne 3 - ligne 5 * * page 4, ligne 15 - ligne 27 * * page 5, ligne 5 - ligne 13 * -----	1-4	INV. C09K8/08 C10M173/00 B01F17/00
A	WO 03/106584 A1 (HALLIBURTON ENERGY SERV INC) 24 décembre 2003 (2003-12-24) * page 2, ligne 10 - ligne 15 * * page 4, ligne 11 - ligne 32 * * revendications 1-7,11,14-21 * -----	1-4	
A	US 5 663 137 A (GIESEN B ET AL) 2 septembre 1997 (1997-09-02) * colonne 1, ligne 59 - colonne 2, ligne 7 * * colonne 2, ligne 27 - colonne 3, ligne 12 * -----	1-4	
A	US 5 734 029 A (WULFF H P ET AL) 31 mars 1998 (1998-03-31) * colonne 1, ligne 12 - ligne 16 * * colonne 4, ligne 3 - colonne 5, ligne 42 * * colonne 6, ligne 9 - ligne 29 * -----	1-4	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (IPC) C09K C10M B01F
A	WO 93/07249 A1 (HENKEL CORP) 15 avril 1993 (1993-04-15) -----	1-4	
A	WO 2012/164190 A1 (SEPPIC SA) 6 décembre 2012 (2012-12-06) * revendications; exemples * -----	1	
Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications			
Lieu de la recherche La Haye		Date d'achèvement de la recherche 4 avril 2019	Examineur Kanbier, Titia
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C02)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 18 21 1059

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

04-04-2019

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2012085391 A1	28-06-2012	CA	2817193 A1	28-06-2012
		CN	103270131 A	28-08-2013
		DK	2655541 T3	07-04-2015
		EA	201390949 A1	29-11-2013
		EP	2655541 A1	30-10-2013
		ES	2533984 T3	16-04-2015
		FR	2969639 A1	29-06-2012
		US	2013252853 A1	26-09-2013
		WO	2012085391 A1	28-06-2012

WO 03106584 A1	24-12-2003	AU	2003239694 A1	31-12-2003
		CA	2487951 A1	24-12-2003
		DE	60307283 T2	07-12-2006
		EP	1527148 A1	04-05-2005
		MX	PA04012330 A	08-04-2005
		US	2003232726 A1	18-12-2003
		WO	03106584 A1	24-12-2003

US 5663137 A	02-09-1997	DE	4319700 A1	22-12-1994
		EP	0703962 A1	03-04-1996
		ES	2098961 T3	01-05-1997
		JP	H08511294 A	26-11-1996
		US	5663137 A	02-09-1997
		WO	9429416 A1	22-12-1994

US 5734029 A	31-03-1998	AU	2660292 A	03-05-1993
		BR	9206615 A	17-10-1995
		CA	2120145 A1	15-04-1993
		DE	69231692 D1	22-03-2001
		DE	69231692 T2	20-09-2001
		EP	0607198 A1	27-07-1994
		ES	2154639 T3	16-04-2001
		JP	3525172 B2	10-05-2004
		JP	H07500130 A	05-01-1995
		US	5734029 A	31-03-1998
		WO	9307249 A1	15-04-1993

WO 9307249 A1	15-04-1993	AU	2660292 A	03-05-1993
		BR	9206615 A	17-10-1995
		CA	2120145 A1	15-04-1993
		DE	69231692 D1	22-03-2001
		DE	69231692 T2	20-09-2001
		EP	0607198 A1	27-07-1994
		ES	2154639 T3	16-04-2001
		JP	3525172 B2	10-05-2004
		JP	H07500130 A	05-01-1995

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 18 21 1059

5 La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de
recherche européenne visé ci-dessus.
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.
04-04-2019

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
		US 5734029 A	31-03-1998
		WO 9307249 A1	15-04-1993

WO 2012164190 A1	06-12-2012	CN 103562367 A	05-02-2014
		DK 2714876 T3	02-10-2017
		EP 2714876 A1	09-04-2014
		FR 2975703 A1	30-11-2012
		US 2014113850 A1	24-04-2014
		WO 2012164190 A1	06-12-2012

EPO FORM P0480

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

RÉFÉRENCES CITÉES DANS LA DESCRIPTION

Cette liste de références citées par le demandeur vise uniquement à aider le lecteur et ne fait pas partie du document de brevet européen. Même si le plus grand soin a été accordé à sa conception, des erreurs ou des omissions ne peuvent être exclues et l'OEB décline toute responsabilité à cet égard.

Documents brevets cités dans la description

- US 5837655 A [0010]
- WO 2007146067 A2 [0011]
- US 20050197255 A1 [0012]
- WO 0029519 A1 [0013]
- US 5007489 A [0014]
- US 5807811 A [0016]
- US 20030232726 A1 [0017] [0041] [0047]
- US 20030232726 A [0049]

Littérature non-brevet citée dans la description

- **DANIEL VOET/JUDITH ; G. VOET.** Biochemistry. John Wiley & Sons, 1990, 250 [0024]
- Advances in inhibitive Water-Based drilling fluids - Can they replace oil-based muds. SPE 106476. Society of Petroleum Engineers, 2007 [0072]